

537, 930

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

06 JUN 2005

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
24. Juni 2004 (24.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2004/053200 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C25B 11/04,  
B21D 31/04, H01M 4/04, 4/26, 4/74, 10/28

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012596

(22) Internationales Anmeldedatum:  
11. November 2003 (11.11.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

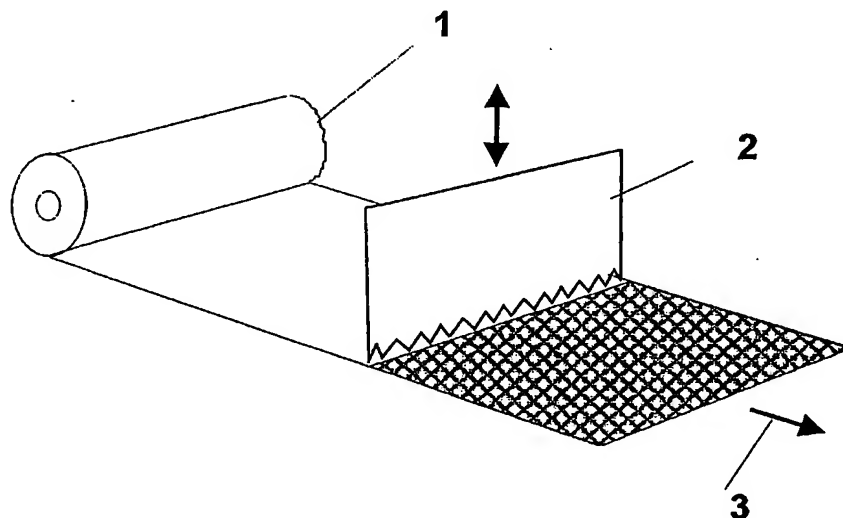
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 57 186.4 6. Dezember 2002 (06.12.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FO-  
RDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG  
E.V. [DE/DE]; Hansastrasse 27c, 80686 Muenchen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FUTSCHER, Heinz  
[DE/DE]; Dr.-Jansen-Strasse 14, 31061 Alfeld (DE). NEU-  
MANN, Gerold [DE/DE]; Akazienweg 21a, 25469 Hal-  
stenbek (DE).(74) Anwälte: LEONHARD OLGEMOELLER FRICKE  
usw.; LEONHARD, Reimund, Postfach 10 09 62, 80083  
Muenchen (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,  
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,  
MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING DRAWN COATED METALS AND USE OF SAID METALS IN THE FORM OF A  
CURRENT DIFFERENTIATOR FOR ELECTROCHEMICAL COMPONENTS(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BESCHICHTETEN STRECKMETALLEN UND VERWEN-  
DUNG SOLCHER METALLE ALS STROMABLEITER IN ELEKTROCHEMISCHEN BAUELEMENTEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing coated drawn metal. The inventive method is characterised in that the coating is applied to a closed metal foil which is transferred to a drawn metal after the coating process only. In particular, the coating can be embodied in such a way that it improves the adhesion of said drawn metal to electrode material and/or the surface electronic conductivity thereof. The inventive drawn metals are successfully used in the form of current derivators in/for an anode foil or in/for a cathode foil, for example for an electrochemical cell, in particular for a storage battery.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/053200 A1



(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

---

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mit einer Beschichtung versehenem Streckmetall, gekennzeichnet dadurch, dass die Beschichtung auf eine geschlossene Metallfolie aufgebracht wird und diese erst nach dem Beschichten in Streckmetall überführt wird. Insbesondere kann die Beschichtung eine solche sein, die die Haftfähigkeit des Streckmetalls gegenüber einem Elektrodenmaterial und/oder die elektronische Leitfähigkeit auf der Oberfläche des Streckmetalls verbessert. Solche Streckmetalle lassen sich vorteilhaft als Stromableiter in einer oder für eine Anodenfolie oder in einer oder für eine Kathodenfolie, z.B. in einer elektrochemischen Zelle, insbesondere einem Akkumulator, verwenden.

## **Verfahren zur Herstellung von beschichteten Streckmetallen und Verwendung solcher Metalle als Stromableiter in elektrochemischen Bauelementen**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung beschichteter Streckmetalle, die sich u.a. als Stromableiter in elektrochemischen Bauelementen, insbesondere in nicht-wässrigen elektrochemischen Zellen, eignen.

Typische Vertreter nichtwässriger elektrochemischer Zellen sind Lithiumakkumulatoren. Diese sind in verschiedenen Ausführungsformen seit langem bekannt und vielfach beschrieben worden. Der Aufbau dieser Zellen stellt sich wie folgt dar: Einer Kathode, üblicherweise einer stabilen Lithiumeinlagerungsverbindung, wird einer Anode, entweder aus Lithiummetall oder Graphit, gegenübergestellt. Beide Elektroden sind durch einen Separator getrennt. Das komplette System ist von einem Elektrolyt durchsetzt, der die Ionenleitfähigkeit für Lithiumionen herstellt. Dabei handelt es sich in der Regel um ein in einem oder mehreren organischen Lösemitteln gelöstes Lithiumsalz. Beim Laden bzw. Entladen werden zwischen den Elektroden Lithiumionen hin- und herbewegt.

Um die Problematik ungebundener Elektrolytflüssigkeiten im Innern des Batteriekörpers zu umgehen, wurde erfolgreich versucht, Elektroden und Separator in Form von Folien auszuführen. Diese Folien zeichnen sich entweder durch eine hohe Mikroporosität aus, in der der flüssige Elektrolyt immobilisiert wird, oder durch die Zugabe geeigneter Polymere, die mit der Flüssigkeit gelifizieren.

Neben den beschriebenen elektrochemischen Bestandteilen benötigen derartige Bauelemente Stromableiter, um den Elektronenstrom zu sammeln und abzuführen und für den Verbraucher nutzbar zu machen. Bei den Stromableitern handelt es sich um Metalle, die entweder als Folien oder als Streckmetalle eingebracht werden. Sie sollen eine Reihe von Bedingungen erfüllen, nämlich (a) elektrochemisch stabil gegenüber Korrosion sein, (b) zur Sicherstellung eines niedrigen Übergangswiderstandes einen guten Kontakt zu den jeweiligen Elektroden besitzen, (c) ein geringes Gewicht haben, um hohe Energiedichten zu gewährleisten, sowie (d) günstige elastische Eigenschaften aufweisen, um Volumen-schwankungen bei Interkalation bzw. Deinterkalation von Lithiumionen in den Elektroden während des Betriebes zu kompensieren. Als in der

elektrochemischen Umgebung des Akkumulators stabile Metalle haben sich für das gängige System mit Lithiumkobaltoxid als Kathodenmaterial und Graphit auf der Anodenseite Aluminium bzw. Kupfer bewährt. Das vorliegend beschriebene Verfahren ist jedoch nicht auf diese Metalle beschränkt.

5

Die Herstellung von Streckmetallen soll nachstehend kurz erläutert werden. Das Verfahren ist schematisch in Figur 1 dargestellt. Metallfolien (1) geeigneter Dicke werden in einem Stanzwerkzeug (2) mit einem Stanzmuster versehen und daran anschließend gereckt (3). Über die Auslegung des Stanzmusters und Stärke der Reckung werden die geometrischen Daten des Streckmetalles wie Stegweite, Öffnungsdiagonalen und Anteil offener Fläche festgelegt.

10

Die Vorteile bei der Verwendung von Streckmetallen als Stromableiter liegen auf der Hand: Gegenüber Folien haben sie eine offenporige Struktur, so dass das Gewicht der Stromableiter reduziert werden kann, was Vorteile bei der gravimetrischen Energiedichte mit sich bringt. Darüber hinaus ist das Streckmetall in der Weise elastisch, dass es den Volumenänderungen während Interkalation und Deinterkalation des Lithiums in den Elektroden folgen kann, ohne dass es zu einer Delamination kommt. Eine Delamination würde wiederum die Zykelfestigkeit der Akkumulatoren reduzieren.

15

20

Beim Einsatz von Streckmetall in Lithium-Polymer-Akkumulatoren wird ein weiterer fertigungstechnischer Vorteil erzielt. Dieser Akkumulatortyp wird üblicherweise wie folgt gefertigt: die Elektroden werden entweder direkt auf Metallfolien abgeschieden (siehe US 6,306,215) oder durch Lamination unter Druck und gegebenenfalls Temperatureinwirkung an den Stromableiter anlaminiert (DE 199 52 335). In einem zweiten Schritt wird dann durch Lamination oder durch Wickeltechnik ein fester Verbund aus den drei unterschiedlichen Folien für Anode mit Stromableiter, Separator und Kathode mit Stromableiter hergestellt. Dieser wird dann mit Elektrolytflüssigkeit getränkt. Dabei muss die Elektrolytflüssigkeit in dem kompletten Folienverbund gleichmäßig verteilt werden. Dieses geschieht im wesentlichen über Kapillarkräfte. Häufig wird dieser Prozess auch noch durch eine zusätzliche Ausbildung von Poren unterstützt, die dadurch erzeugt werden, dass den Elektroden- und Separatormaterialien ein Plastifizierer zugesetzt wird, der nach dem

25

30

Zusammenlaminieren der Bestandteile durch ein Lösungsmittel wieder entfernt wird. Geschlossene Metallfolien erschweren das Eindringen des Flüssigelektrolyten in den Akkumulatorkörper erheblich, d. h. sie verlängern die Prozessdauer. Die Verwendung eines offenmaschigen Streckmetalles bietet daher erhebliche prozesstechnische Vorteile.

Um eine gute Haftung und einen niedrigen Übergangswiderstand an der Grenze zwischen metallischem Stromableiter und anlaminierter Elektrode zu erreichen, hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, die Stromableiter vor der Anbindung an die Elektrode mit einer dünnen Haftvermittlungsschicht zu überziehen, bei der es von besonderem Vorteil ist, wenn sie eine elektronische Leitfähigkeit besitzt. Zur Aufbringungstechnik und zu geeigneten Kompositionen solcher Haftvermittler sind im Stand der Technik eine Reihe von Vorschlägen gemacht worden. Sie umfassen das Beschichten von Stromableitern aus Streckmetallen oder von anderen durchbrochenen Ableitern (Netzen, Gittern) in Flüssigkeiten oder Pasten durch Spin Coating, Tauchen oder Bestreichen (siehe US 6,306,215 und US 5,824,120), das Aufbringen einer Schicht, die Kohlenstoff-Pulver und ein die Haftfähigkeit verbesserndes Polymer enthält, mit Hilfe elektrostatischer Kräfte (US 5,542,163), oder ein Plasmapolymersationsverfahren, durch das eine Schicht eines elektrisch leitenden, polymeren, adhäsionsverbessernden Materials auf dem Stromsammel aufgebracht wird (siehe US 6,007,588). Alle genannten Druckschriften beschreiben übrigens elektrochemische Zellen aus Elektrodenmaterialien mit einem Plastifizierer, der nach Zusammenlaminieren der einzelnen Bestandteile (Elektroden- und Separatorschichten oder -folien, Stromableiter) wieder aus den Zellen herausgewaschen wird, um Porenvolumen für die Elektrolytflüssigkeit zu erzeugen, wie oben beschrieben. Es ist auch möglich, die Beschichtung durch das Aufbringen einer geeigneten Suspension mit Hilfe drucktechnischer Verfahren aufzubringen. Entsprechende Suspensionen sind im Handel erhältlich. Es kommen druckwalzentechnische Verfahren wie zum Beispiel das Reverse Roll Coating zum Einsatz. Die Suspensionen bestehen in der Regel aus einer Kohlenstoff-/Polymermischung in einem geeigneten Lösemittel wie etwa Wasser.

Bei der Applikation von Beschichtungslösungen mittels drucktechnischer Verfahren stellen sich in der praktischen Umsetzung erhebliche Probleme ein. Die Auftrags-Schichtdicken der Suspension liegen in der Regel zwischen ca. 1 µm und ca. 20 µm. Im

Druckwalzen-Auftragsverfahren stellt man immer wieder eine mangelhafte Benetzung fest, die zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Suspension auf dem Metall führt. Im Betrieb der mit derart beschichteten Streckmetallen bestückten elektrochemischen Bauelemente, z.B. von Akkumulatoren, kommt es dadurch zu einer Erhöhung des Übergangswiderstandes oder sogar zum Kontaktverlust zwischen Stromableiter und Elektrode an den Stellen schlechter Benetzung, mit nachteiligen Folgen für die Lebensdauer der Bauelemente. Die Verwendung dickerer Haftvermittlerschichten verbietet sich jedoch vor dem Hintergrund einer damit verbundenen unerwünschten Reduktion der Energiedichte.

Bei Einsatz drucktechnischer Verfahren zur Aufbringung der Haftvermittlerschichten stellen sich zudem apparative Probleme ein. Um eine präzise Führung der Folien während der Beschichtung zu gewährleisten, ist eine Führung der zu beschichtenden Metallfolie über mehrere Umlenkrollen erforderlich. Außerdem muss die Folie beim Durchlauf durch die Beschichtungsmaschine unter einer gewissen mechanischen Spannung gehalten werden. Während dies bei Verwendung von geschlossenen Metallfolien wie zum Beispiel aus Aluminium oder Kupfer bei Foliendicken bis hinunter zu ca. 10 bis 15  $\mu\text{m}$  kein technisches Problem darstellt, neigen Streckmetalle bei schon geringen Zugspannungen zum Reißen. Besonders kritisch stellt sich das bei Aluminium-Streckmetallen dar. Typische Dicken von Streckmetallen liegen bei 50  $\mu\text{m}$  oder auch darunter. Selbst auf speziell für die Beschichtung von Streckmetallen ausgelegten Maschinen stellen sich massive Ausbeuteprobleme durch Zerreißen ein. Ein Übergang zu dickeren Streckmetallen aus Gründen der Prozesssicherheit verbietet sich vor dem Hintergrund einer unerwünschten Reduktion der Energiedichte aber genauso wie ihre zu dicke Beschichtung.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein verbesserte Ausbeuten lieferndes Verfahren zum Herstellen beschichteter Streckmetalle bereitzustellen, mit dem die Ober- und die Unterseite auch dünner Streckmetalle ausreichend dünn mit leitfähigem Haftvermittler beschichtet werden können.

Die genannte Aufgabe wird durch ein Verfahren gelöst, bei dem zuerst eine geschlossene Metallfolie beschichtet und diese erst dann in Streckmetall überführt wird. Dies bringt den Vorteil mit sich, dass die Beschichtung auf die mechanisch wesentlich

stabilere Metallfolie aufgebracht wird, so dass ein die erforderlichen Eigenschaften besitzendes Produkt in hoher Ausbeute hergestellt und die Menge an Ausschuss stark verringert werden kann. Die Beschichtung kann einseitig oder beidseitig erfolgen. Völlig überraschend hat sich bei dieser Verfahrensführung gezeigt, dass die auf die Folie aufgetragene Beschichtung bei der Reckung nicht abplatzt. Dies war in keiner Weise zu erwarten, da nicht anzunehmen war, dass sie hinreichend elastisch sein und zudem eine so gute Haftung besitzen würde, dass die bei der Streckung auftretende Verformung des unter der Beschichtung liegenden Metalles nicht zu einer Ablösung der Beschichtung führt.

Ebenfalls völlig überraschend konnte ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung festgestellt werden, nämlich der, dass sich die Lebensdauer der Stanzmesser in der Streckmetallfertigung erhöht. Dies könnte darauf beruhen, dass übliche Haftvermittler graphithaltige Suspensionen sind, die während des Stanzvorgangs als Schmiermittel für die Messer wirken und so zur Erhöhung von deren Standzeit beitragen.

Die beigefügten Zeichnungen erläutern die Erfindung. Dabei zeigt

- Figur 1** die Abfolge eines für einen Akkumulator geeigneten Laminates,
- Figur 2** die Aufsicht auf ein solches Laminat,
- Figur 3** eine schematische Darstellung der Streckmetall-Herstellung,
- Figur 4** ein Diagramm mit der relativen Kapazität eines mit einem erfindungsgemäß hergestellten Streckmetall als Ableiter versehenen Akkumulators, und
- Figur 5** die relative Kapazität eines Akkumulators mit erfindungsgemäß hergestelltem Streckmetall als Ableiter im Vergleich zur Kapazität eines Akkumulators mit üblich hergestelltem Ableiter.

Besonders günstig ist es, wenn man die Metallfolie noch vor dem Beschichtungsvorgang einer Korona-Oberflächenbehandlung unterwirft, weil diese Maßnahme die Haftung der Beschichtung auf dem Streckmetall weiter verbessert.

Es ist häufig bevorzugt, das Metall beim Verstrecken höchstens so weit zu recken, dass die kurze Diagonale eine Länge von etwa 1 mm und die lange Diagonale eine Länge

von etwa 2 mm erhält. In Abhängigkeit von der Flexibilität der verwendeten Beschichtungsmaterialien kann es nämlich in manchen Fällen zu einer Ablösung der Beschichtung kommen, wenn eine stärkere Streckung vorgenommen wird.

5 Als Materialien für die Beschichtung der später dem Streckprozess zu unterwerfenden Metallfolien eignen sich alle diejenigen, mit denen sich die gewünschten Eigenschaften erreichen lassen, die das Streckmetall für seine spätere Verwendung benötigt. Das sind im Falle von als Stromableitern verwendeten Streckmetallen vor allem eine gute Adhäsion an die Elektroden sowie eine gute elektrische Leitfähigkeit. Es sollte aber klar  
10 sein, dass das erfindungsgemäße Verfahren nicht auf die Herstellung von beschichteten Streckmetallen für Stromsammler und -ableiter beschränkt ist. Vielmehr kann es auch überall dort angewendet werden, wo dünne Streckmetalle mit empfindlichen, dünnen Beschichtungen eingesetzt werden sollen und es nicht notwendig ist, dass auch die beim Stanzen und Recken erzeugten Öffnungen seitlich  
15 beschichtet sind.

Als gut geeignet für eine Beschichtung mit guter Adhäsion und guter elektrischer Leitfähigkeit seien beispielhaft Materialien wie Graphit oder andere geeignete Kohlenstoff-Materialien sowie adhäsionsverbessernde organische Polymere genannt.  
20 Die Kohlenstoff-Materialien können in einem Bindemittel wie z.B. einer organischen Polymersuspension aufgebracht werden, das anschließend auf der Oberfläche getrocknet, (nach)gehärtet oder einer zusätzlichen Polymerisation unterworfen werden kann. Ein Beispiel ist EB-012 von der Firma Acheson, USA, eine Graphitsuspension, die einen thermoplastischen Binder enthält. Weitere Beispiele sind Suspensionen mit  
25 Silber anstelle von Graphit. Die Bindemittel können z.B. Epoxyharze, Thermoplaste, Duomere, Vinylharze, Cellulose oder Fluorelastomere sein. Statt Graphitsuspensionen können aber auch andere geeignete Materialien eingesetzt werden, sofern sie die genannten Eigenschaften verleihen, zum Beispiel elektrisch leitende organische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon. Weiterhin gut geeignet als Beschichtung sind  
30 Polymersuspensionen, die nach dem Aufbringen auf das Metall graphitisiert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wurde im Hinblick auf die schlechte Qualität von drucktechnisch beschichteten Streckmetallen aufgefunden. Es ist aber nicht auf bestimmte Beschichtungstechniken beschränkt. Statt eines drucktechnischen Auftrags

können z.B. Spin Coating, Walzenauftrag, Rakelauftrag, Tauchbeschichten, elektrostatisches Aufbringen (Pulverbeschichten) oder Plasmaverfahren eingesetzt werden, wie sie unter anderem aus dem oben genannten Stand der Technik bekannt sind.

5

Die erfindungsgemäß hergestellten Streckmetalle unterscheiden sich von den herkömmlichen dadurch, dass ihre beim Stanzen und Recken erzeugten Öffnungen seitlich nicht beschichtet sind. Zumindest für ihre Verwendung als Stromsammeler und -ableiter ist dies jedoch ohne jeden Nachteil.

10

Die erfindungsgemäß hergestellten bzw. herstellbaren Streckmetalle sind unter anderem insbesondere für den Einsatz in solchen elektrochemischen Zellen geeignet, bei deren Herstellung es vermieden wird, den Elektrodenmaterialien und/oder dem Separatormaterial zur Erzeugung einer für die Aufnahme des Flüssigelektrolyten notwendigen Porosität einen Plastifizierer zuzusetzen, der in einem anschließenden Waschprozess wieder entfernt werden müsste. Dieses Herstellungsverfahren, das in den US-Patentschriften 5,456,000 bzw. 6,063,519 beschrieben ist, verlangt nämlich als zusätzliche Anforderung an die Haftvermittlerschicht, dass sie gegenüber der Waschflüssigkeit chemisch stabil ist. Beim Herauswaschen des Plastifizierers kann es dabei leicht zu einer partiellen Ablösung der Elektrodenfolien vom Stromableiter kommen, was negative Folgen für die Zykelfestigkeit und die Impedanz eines Akkumulators hat. Es wird daher erfindungsgemäß als besonders günstig vorgeschlagen, elektrochemische Bauelemente mit den erfindungsgemäß hergestellten Stromableitern herzustellen, deren Elektroden und Separator ohne herauszuwaschenden Plastifizierer erzeugt wurden.

15

20

25

Nachstehend soll die Erfindung anhand von **Beispielen** näher erläutert werden.

### **Beispiel 1**

30

#### **Kupferstreckmetall**

50 µm starke Kupferfolie wurde beidseitig mit einer kommerziell erhältlichen Suspension EB012 von Acheson Colloids B.V. (einer thixotropen Graphitsuspension in einem thermoplastischen Binder) beschichtet. Zur Einstellung der für den Auftrag optimalen Viskosität wurde der Feststoffgehalt in der Suspension durch

Wasserzugabe von 30% auf 20% reduziert. Die Beschichtung erfolgte über eine einfache Kaschierwalze einseitig zunächst auf der Vorderseite und in einem zweiten Durchlauf auf der Rückseite. Bei der Kupferfolie handelte es sich um eine kommerziell erhältliche Standardfolie für Batterieanwendungen. Die Nassauftragsstärke betrug ca. 20 µm bei einer Vorlaufgeschwindigkeit von 2,5 m/min. Die Trocknung erfolgte bei ca. 80 °C. Nach der Trocknung betrug die Schichtdicke der Haftvermittlerschicht noch 4 µm. Anschließend wurde die so beschichtete Folie zu Streckmetall weiterverarbeitet. Eine Streckung wurde derart eingestellt, dass die kurze Diagonale eine Länge von 1 mm und die große Diagonale eine Länge von 2 mm hat. Das erhaltene Material war ohne Ablösungen und ohne Risse im Metall und konnte zu 100 % weiter eingesetzt werden.

### **Vergleichsbeispiel 1**

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei die Streckung derart eingestellt wurde, dass die kurze Diagonale eine Länge von 1,5 mm und die große Diagonale eine Länge von 3 mm hatte. Beim Produkt fanden sich Risse in der Beschichtung; an manchen Stellen war sie abgeplatzt. Der Ausschuss betrug etwa 30 % Flächenanteil.

### **Vergleichsbeispiel 1a**

Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Maßgabe, dass die Kupferfolie zuerst in Streckmetall überführt und dieses so wie beschrieben beschichtet wurde. Auf dem erhaltenen Material fanden sich ungleichmäßig verteilt eine Vielzahl von rissigen Stellen und Stellen mit abgeplatzter Beschichtung. Von 6 Chargen (Rollen) war überhaupt nur eine so brauchbar, dass sie für die Weiterverarbeitung des Streckmetalls zu Stromableitern eingesetzt werden konnte. Insgesamt waren mehr als 50 % der Fläche des Streckmetalls schadhaft.

### **Beispiel 2**

#### **Aluminiumstreckmetall**

50 µm starke Aluminiumfolie wurde beidseitig mit der oben erwähnten, kommerziell erhältlichen Suspension EB012 von Acheson Colloids B.V. beschichtet. Zur Einstellung der für den Auftrag optimalen Viskosität wurde der Feststoffgehalt in der Suspension durch Wasserzugabe von 30 % auf 20 % reduziert. Die Beschichtung erfolgte über eine einfache Kaschierwalze einseitig zunächst auf der Vorderseite

und in einem zweiten Durchlauf auf der Rückseite. Bei der Kupferfolie handelte es sich um eine kommerziell erhältliche Standardfolie für Batterieanwendungen. Die Nassauftragsstärke betrug ca. 20 µm bei einer Vorlaufgeschwindigkeit von 2 m/min. Die Trocknung erfolgte bei ca. 80 °C. Nach der Trocknung betrug die Schichtdicke der Haftvermittlerschicht noch 4 µm. Anschließend wurde die so beschichtete Folie zu Streckmetall weiterverarbeitet. Eine Streckung wurde derart eingestellt, dass die kurze Diagonale eine Länge von 1 mm und die große Diagonale eine Länge von 2 mm hat. Das erhaltene Material war ohne Ablösungen und ohne Risse im Metall und konnte zu 100 % weiter eingesetzt werden.

### **Vergleichsbeispiel 2**

Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei die Streckung derart eingestellt wurde, dass die kurze Diagonale eine Länge von 1,5 mm und die große Diagonale eine Länge von 3 mm hatte. Beim Produkt fanden sich Risse in der Beschichtung; an manchen Stellen war sie abgeplatzt. Der Ausschuss betrug etwa 25 % Flächenanteil.

### **Beispiel 3**

#### **Anodenfolie**

Zur Herstellung einer Anodenfolie werden 1,7 g Kugelgraphit MCMB mit 0,1 g Leitruss (Acetylen Black) und 0,2 g Polyvinylidenfluorid mit Copolymer (PVDF-HFP) mit 2 g Aceton versetzt und mit einem Schneidrührer zu einer gleichmäßig dispergierten Paste verarbeitet. Diese wird anschließend mit einem Doctor-blade auf einer Glasplatte zu einer Folie ausgezogen. Nach dem Abdampfen des Lösemittels bleibt eine selbsttragende Folie zurück, die von der Glasplatte abgenommen wird. Die Schichtdicke der getrockneten Schicht betrug etwa 100 µm.

### **Beispiel 4**

#### **Kathodenfolie**

Entsprechend der Anodenfolie wird eine gleichgroße Kathodenfolie in folgender Zusammensetzung gefertigt: 3,6 g LiCoO<sub>2</sub> wird mit 0,2 g Leifähigkeitsruß (Acetylen Black) und 0,2 g PVDF sowie 4 g Aceton versetzt. Ihre Schichtdicke betrug ebenfalls etwa 100 µm.

**Beispiel 5****Separatorfolie**

1,5 g eines keramischen Füllstoffes (Lithiumaluminiumtitanphosphat  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ ) wurde mit 0,5 g PVDF-HFP und 2,4 g Aceton wie in (3) beschrieben zu einer ca. 50 µm starken Separatorfolie verarbeitet.

**Beispiel 6****Lamination**

Die Lamination der Elektrodenfolien an die jeweiligen Ableitgitter erfolgt in einem Rollenlaminator. Dabei werden die Folien auf 160 °C vorgeheizt und dann unter der Rolle bei einer Andruckkraft von 236 kp laminiert. Die Vorschubgeschwindigkeit liegt bei 40 mm/s. Anschließende Tapetests zeigen eine gute Haftung der jeweiligen Folien an den entsprechenden Ableitgittern. In einem zweiten Laminationsschritt werden die drei Elemente Anode mit Kupferableitgitter, Kathode mit Aluminiumableitgitter und Separatorfolie zusammenlaminiert. Die Kraft betrug 16 kp bei ebenfalls 160 °C Laminationstemperatur und einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mm/s. Der Aufbau des Akkumulatorkörpers ist in den Figuren 1 und 2 gezeigt. Bei Figur 1 handelt es sich um den Querschnitt durch einen Akkumulatorkörper, während Figur 2 die Aufsicht auf einen Akkumulatorkörper zeigt. In Figur 1 ist das mit Haftvermittler beschichtete Aluminiumstreckmetall (4) mit anlaminierter Kathodenfolie (5) und der Separatorfolie (6) dargestellt. Die Gegenelektrode besteht aus mit Haftvermittler beschichtetem Kupferstreckmetall (8) mit anlaminierter Anodenfolie (7). In der Aufsicht in Figur 4 sieht man auf das Aluminiumstreckmetall (10). Seitwärts herausgeführt sind zwei Kontaktzungen (9) zur Ankontaktierung des Akkumulators nach der Verpackung in Folie.

**Beispiel 7****Fertigstellung des Akkumulators**

Der Akkumulator wurde in eine kunststoffbeschichtete Aluminiumfolie derart eingebracht, dass elektrische Kontakte von den Stromableitern nach außen geführt werden konnten. In einer wasserfreien Schutzgasatmosphäre wurde anschließend eine kommerziell erhältliche Leitsalzlösung LP30 in den laminierten Folienverbund durch Aufsaugen eingebracht. Dann wurde die Tüte hermetisch versiegelt.

Danach wird der Akkumulator formiert und anschließend elektrisch vermessen. Es zeigte sich eine hohe Zykelfestigkeit bei Belastung mit C-Rate. Deren Verlauf ist in Figur 4 dargestellt. Nach 300 Lade-/Entladezyklen sind noch über 80 % der Ausgangskapazität vorhanden.

Die relative Kapazität des Akkumulators wurde mit der eines Akkumulators verglichen, dessen Ableiter aus konventionell hergestelltem, beschichtetem Streckmetall (fehlerfrei) bestand. Wie aus Fig. 5 ersichtlich, sind die Leistungsdaten beider Akkumulatoren im wesentlichen identisch. Das erfindungsgemäße Verfahren führt demnach zu Beschichtungen mit derselben Qualität, wie sie üblich beschichtete Streckmetalle besitzen.

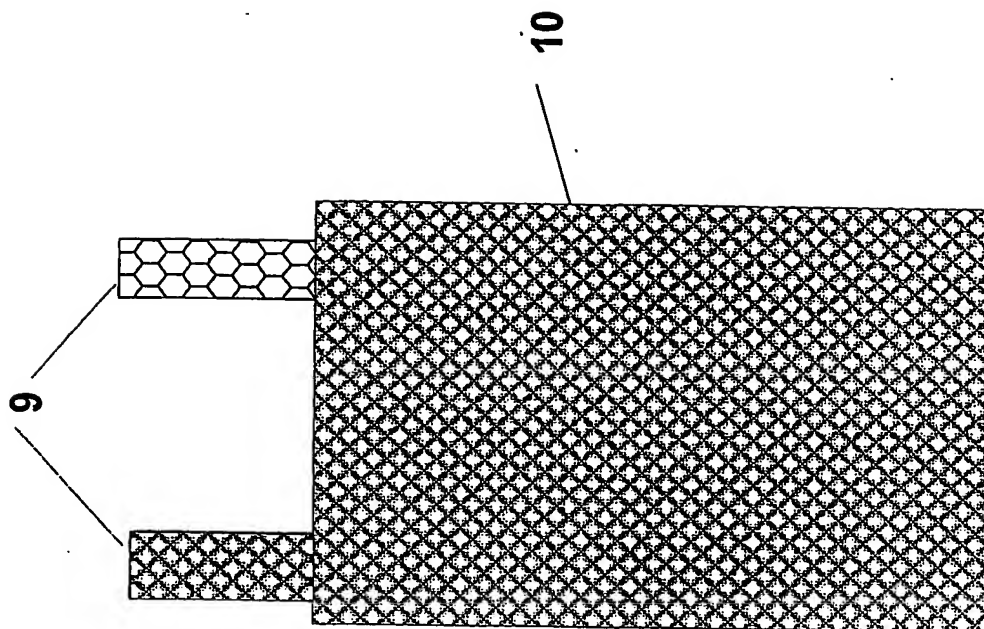
\* \* \*

## Ansprüche

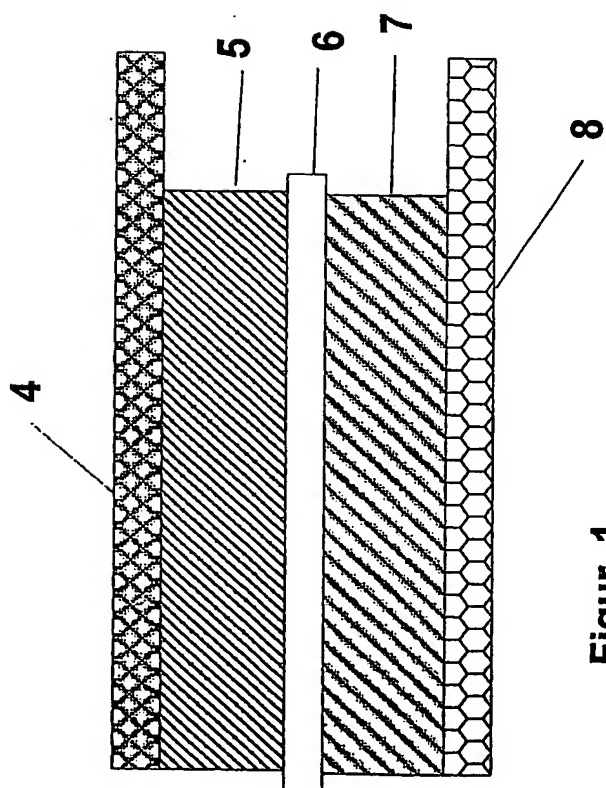
1. Verfahren zur Herstellung von mit einer Beschichtung versehenem Streckmetall, gekennzeichnet dadurch, dass die Beschichtung auf eine geschlossene Metallfolie aufgebracht wird und diese erst nach dem Beschichten in Streckmetall überführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung eine solche ist, die die Haftfähigkeit des Streckmetalls gegenüber einem Elektrodenmaterial und/oder die elektronische Leitfähigkeit auf der Oberfläche des Streckmetalls verbessert.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung Graphit oder ein anderes Kohlenstoff-Material zusammen mit einem die Haftfähigkeit verbessernden Bindemittel oder ein organisches oder anorganisch-organisches Polymer enthält, das nach dem Aufbringen auf das Metall graphitisiert wird.
4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall Kupfer oder Aluminium ist.
5. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallfolie einer Corona-Oberflächenbehandlung unterworfen wird, bevor sie beschichtet wird.
6. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Überführung der Metallfolie in Streckmetall die kurze Diagonale eine Länge von bis zu 1 mm und die große Diagonale eine Länge von bis zu 2 mm erhält.
7. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufbringen der Beschichtung mittels einer Drucktechnik, durch Spin Coating, Aufwalzen, Aufrakeln, Tauchbeschichten, elektrostatisches Pulverbeschichten oder mit Hilfe eines Plasmaverfahrens erfolgt.

8. Mit einer Beschichtung versehenes Streckmetall, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.
9. Mit einer Beschichtung versehenes Streckmetall, erhalten nach einem Verfahren  
5 gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.
10. Mit einer Beschichtung versehenes Streckmetall nach Anspruch 8 oder 9,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung die Haftfähigkeit des  
Streckmetalls gegenüber einem Elektrodenmaterial und/oder die elektronische  
10 Leitfähigkeit auf der Oberfläche des Streckmetalls verbessert.
11. Mit einer Beschichtung versehenes Streckmetall nach Anspruch 10, dadurch  
gekennzeichnet, dass die Beschichtung mit Hilfe einer Graphit oder ein anderes  
Kohlenstoff-Material und ein Bindemittel enthaltenden Suspension, oder eines  
15 organischen oder anorganisch-organischen Polymeren, das anschließend  
graphitisiert wurde, aufgebracht wurde.
12. Verwendung von Streckmetall nach Anspruch 10 oder 11 als Stromableiter in  
einer oder für eine Anodenfolie oder in einer oder für eine Kathodenfolie.  
20
13. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Stromableiter  
und die Anodenfolie bzw. die Kathodenfolie zusammenlaminiert sind.
14. Verwendung nach einem der Ansprüche 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet,  
25 dass die Anodenfolie bzw. die Kathodenfolie ohne Einsatz von Plastifizierer  
hergestellt wurde.
15. Verwendung von Streckmetall nach Anspruch 10 oder 11 in einer  
elektrochemischen Zelle, insbesondere einem Akkumulator.  
30
16. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Akkumulator  
ein Lithiumtechnik-Akkumulator ist.

17. Verwendung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Akkumulator in einer Technik hergestellt wurde, die den Zusatz von Plastifizierer und dessen späteres Auswaschen nicht benötigt.



Figur 2



Figur 1

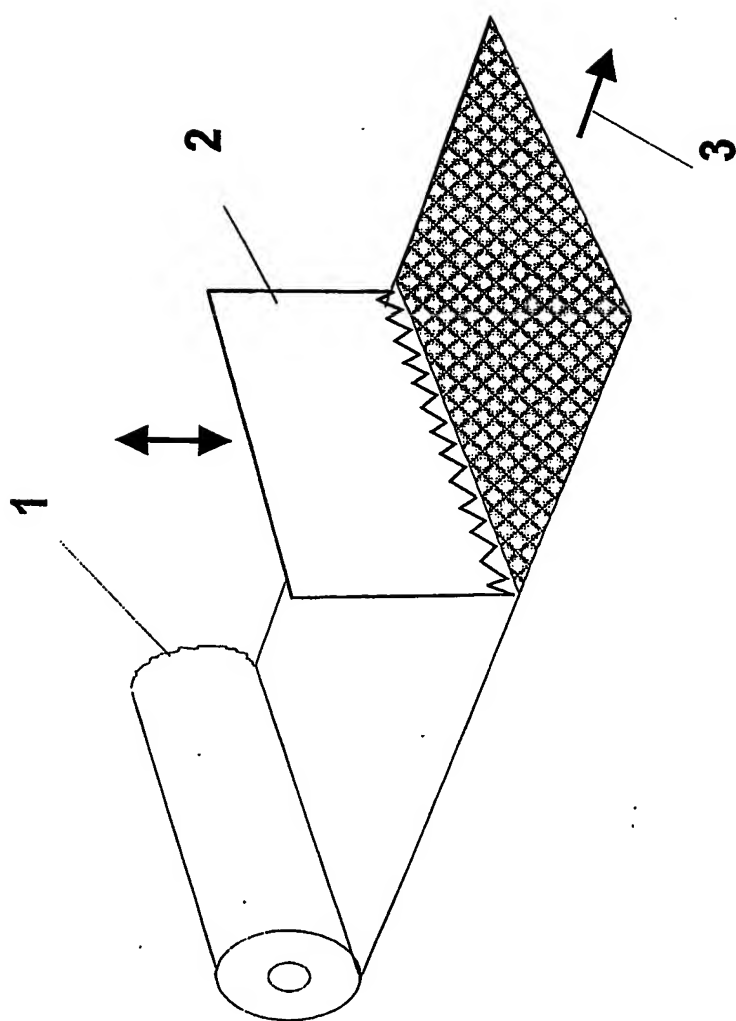
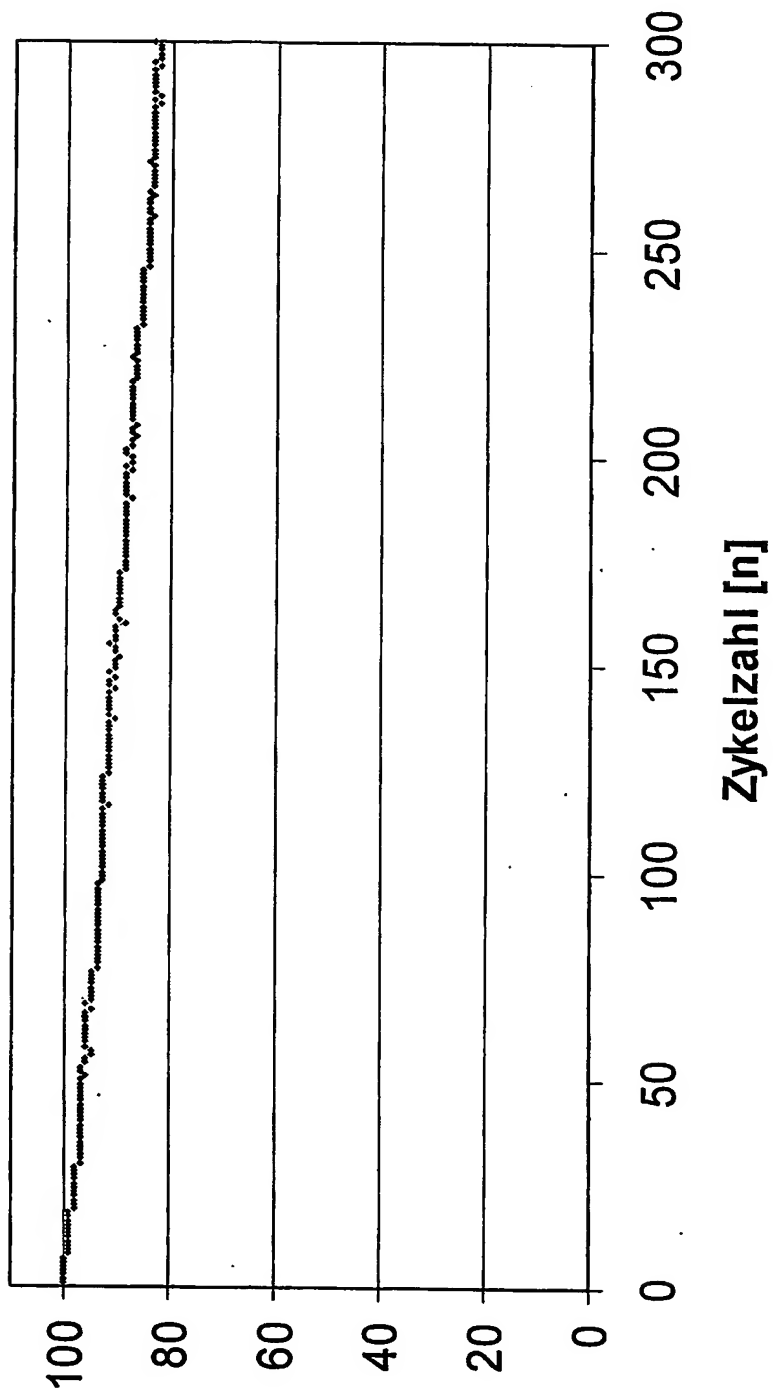


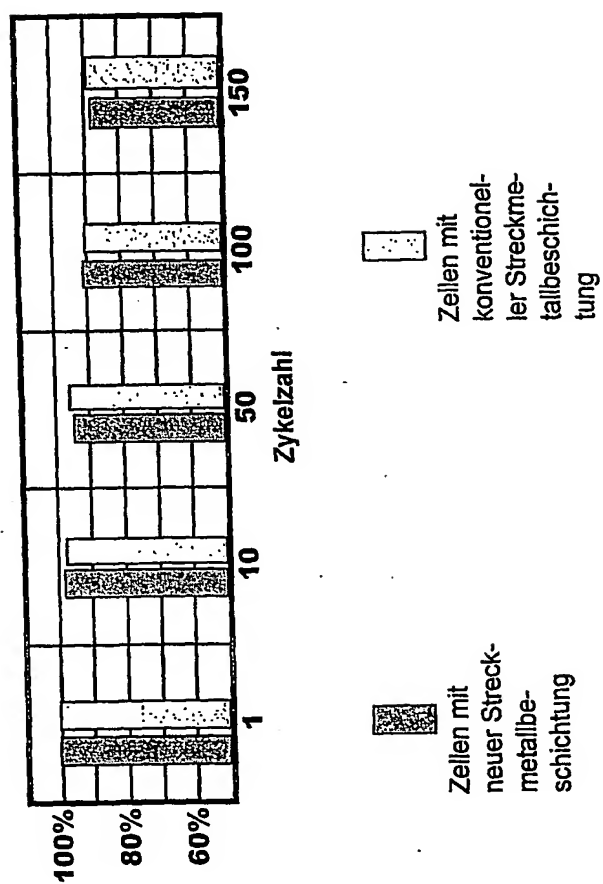
Figure 3

Relative Kapazität [%]



Figur 4

Relative Kapazität



Figur 5

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/12596

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C25B11/04 B21D31/04 H01M4/04 H01M4/26 H01M4/74 H01M10/28		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C25B B21D H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 254 743 B1 (MITCHELL THOMAS A ET AL) 3 July 2001 (2001-07-03) column 7, line 40 -column 8, line 26	1,2,8-10
X	EP 0 383 204 A (ICI PLC) 22 August 1990 (1990-08-22) abstract claims 1-3	1,2,8-10
A	DE 196 33 463 A (BASF MAGNETICS GMBH) 6 March 1997 (1997-03-06) column 2, line 47-55 column 3, line 22-32 column 3, line 63 -column 4, line 4	1-17
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance 'E' earlier document but published on or after the international filing date 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. 'Z' document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 February 2004		Date of mailing of the international search report 18/02/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Haering, C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/12596

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 6254743	B1	03-07-2001	US	5451307 A	19-09-1995
			AT	51042 T	15-03-1990
			AT	47160 T	15-10-1989
			AU	583627 B2	04-05-1989
			AU	5867886 A	04-12-1986
			AU	587467 B2	17-08-1989
			AU	5868786 A	04-12-1986
			CA	1289910 C	01-10-1991
			CA	1311442 C	15-12-1992
			CA	1332374 C	11-10-1994
			DE	3666232 D1	16-11-1989
			DE	3669545 D1	19-04-1990
			EP	0225343 A1	16-06-1987
			EP	0222829 A1	27-05-1987
			HK	78390 A	05-10-1990
			HK	86390 A	02-11-1990
			JP	5051678 B	03-08-1993
			JP	62502820 T	12-11-1987
			JP	5010436 B	09-02-1993
			JP	62503040 T	03-12-1987
			NO	870048 A ,B,	03-03-1987
			NO	901119 A ,B,	03-03-1987
			SG	64190 G	07-09-1990
			SG	71390 G	26-10-1990
			WO	8606758 A1	20-11-1986
			WO	8606759 A1	20-11-1986
			US	5639358 A	17-06-1997
			US	5421968 A	06-06-1995
			US	5098543 A	24-03-1992
			US	5759361 A	02-06-1998
			US	4900410 A	13-02-1990
			US	4708888 A	24-11-1987
			US	5423961 A	13-06-1995
EP 0383204	A	22-08-1990	AU	613824 B2	08-08-1991
			AU	4929190 A	23-08-1990
			CA	2010007 A1	14-08-1990
			CA	2010026 A1	14-08-1990
			EP	0383204 A1	22-08-1990
			EP	0383471 A1	22-08-1990
			JP	3197691 A	29-08-1991
			JP	3002387 A	08-01-1991
			NO	900694 A	15-08-1990
			NO	900695 A	15-08-1990
			US	5031290 A	16-07-1991
DE 19633463	A	06-03-1997	DE	19633463 A1	06-03-1997
			FR	2739495 A1	04-04-1997
			GB	2304977 A ,B	26-03-1997
			JP	9115508 A	02-05-1997
			US	5856046 A	05-01-1999

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12596

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C25B11/04 B21D31/04 H01M4/04 H01M4/26 H01M4/74  
H01M10/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C25B B21D H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 254 743 B1 (MITCHELL THOMAS A ET AL) 3. Juli 2001 (2001-07-03) Spalte 7, Zeile 40 -Spalte 8, Zeile 26	1,2,8-10
X	EP 0 383 204 A (ICI PLC) 22. August 1990 (1990-08-22) Zusammenfassung Ansprüche 1-3	1,2,8-10
A	DE 196 33 463 A (BASF MAGNETICS GMBH) 6. März 1997 (1997-03-06) Spalte 2, Zeile 47-55 Spalte 3, Zeile 22-32 Spalte 3, Zeile 63 -Spalte 4, Zeile 4	1-17



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Februar 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/02/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Haering, C

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Patenzeichen

PCT/EP 03/12596

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6254743	B1	03-07-2001	US 5451307 A 19-09-1995
			AT 51042 T 15-03-1990
			AT 47160 T 15-10-1989
			AU 583627 B2 04-05-1989
			AU 5867886 A 04-12-1986
			AU 587467 B2 17-08-1989
			AU 5868786 A 04-12-1986
			CA 1289910 C 01-10-1991
			CA 1311442 C 15-12-1992
			CA 1332374 C 11-10-1994
			DE 3666232 D1 16-11-1989
			DE 3669545 D1 19-04-1990
			EP 0225343 A1 16-06-1987
			EP 0222829 A1 27-05-1987
			HK 78390 A 05-10-1990
			HK 86390 A 02-11-1990
			JP 5051678 B 03-08-1993
			JP 62502820 T 12-11-1987
			JP 5010436 B 09-02-1993
			JP 62503040 T 03-12-1987
			NO 870048 A ,B, 03-03-1987
			NO 901119 A ,B, 03-03-1987
			SG 64190 G 07-09-1990
			SG 71390 G 26-10-1990
			WO 8606758 A1 20-11-1986
			WO 8606759 A1 20-11-1986
			US 5639358 A 17-06-1997
			US 5421968 A 06-06-1995
			US 5098543 A 24-03-1992
			US 5759361 A 02-06-1998
			US 4900410 A 13-02-1990
			US 4708888 A 24-11-1987
			US 5423961 A 13-06-1995
EP 0383204	A	22-08-1990	AU 613824 B2 08-08-1991
			AU 4929190 A 23-08-1990
			CA 2010007 A1 14-08-1990
			CA 2010026 A1 14-08-1990
			EP 0383204 A1 22-08-1990
			EP 0383471 A1 22-08-1990
			JP 3197691 A 29-08-1991
			JP 3002387 A 08-01-1991
			NO 900694 A 15-08-1990
			NO 900695 A 15-08-1990
			US 5031290 A 16-07-1991
DE 19633463	A	06-03-1997	DE 19633463 A1 06-03-1997
			FR 2739495 A1 04-04-1997
			GB 2304977 A ,B 26-03-1997
			JP 9115508 A 02-05-1997
			US 5856046 A 05-01-1999

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**